

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANAS ORIUNDAS DE ÓLEO DE MAMONA MODIFICADO

D. BRESOLIN<sup>1</sup>, M.K. LENZI<sup>2</sup>, R.A.F. MACHADO<sup>1</sup>, C. SAYER<sup>1</sup> e P.H.H. ARAÚJO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Depto. de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Depto. de Engenharia Química

Email para contato: daniela\_bresolin@yahoo.com.br

**RESUMO** – Novos polímeros têm sido desenvolvidos visando a substituição de insumos provenientes de fonte petroquímica por outros oriundos de fontes renováveis. Tendo isto em conta, este trabalho teve como objetivo sintetizar poliuretanas baseadas em poliois de origem vegetal. Foi utilizado para polimerização o produto da glicerólise química, a qual foi realizada com óleo de mamona (OM) e glicerina como precursores. No primeiro estágio, a glicerólise foi realizada em meio básico com duas glicerinas distintas: a primeira foi um produto com 99,5% de pureza, formando o poliol 1 e a segunda foi a glicerina bruta obtida de um processo de produção de biodiesel sem nenhuma etapa de purificação posterior, e o poliol formado foi chamado de poliol 2. As polimerizações foram realizadas em massa utilizando o diisocianato MDI em diferentes razões molares em relação ao poliol. Reações de polimerização somente com OM também foram realizadas a fim de comparação. As espumas obtidas foram caracterizadas por taxa de expansão, FTIR e MEV.

### 1. INTRODUÇÃO

Óleos de origem vegetal são uma alternativa interessante para substituição de derivados do petróleo devido a sua origem renovável e por seu custo relativamente baixo (GÜNER et al., 2006). O óleo de mamona é um triacilglicerol (TAG) com aproximadamente 90% de ácido ricinoleico em sua composição, o qual contém em sua estrutura 18 carbonos, com uma insaturação cis no C-9 e uma hidroxila no C-12 sendo adequado para a síntese de poliuretanos (PUs) (MUTLU & MEIER, 2010). A glicerina, também oriunda de fontes renováveis, possui três carbonos, duas hidroxilas primárias e uma secundária. Por não ter uma cadeia carbônica longa é utilizada poucas vezes em sua forma convencional para processos de polimerização, pois resultam em materiais de baixa massa molar (VILLAR, 2008), tornando-se de baixo interesse para utilização e baixo valor agregado. A glicerina pode ser obtida como um subproduto do processo de produção do biodiesel, sendo que as etapas subsequentes de purificação elevam o seu custo, o que pode inviabilizar sua utilização para determinadas aplicações. Pensando nisto, este trabalho tem como objetivo sintetizar poliuretanas baseadas em poliois de origem vegetal, mais especificamente, derivados da reação de glicerólise entre óleo de mamona (OM) e duas glicerinas (GL) distintas, uma com elevado grau de pureza e outra

bruta, oriunda do processo de obtenção de biodiesel, a fim de se obter monoacilglicerol (MAG) e diacilglicerol (DAG). O efeito da razão molar OM:GL e a origem da GL utilizada, sobre a obtenção de MAGs e DAGs será avaliada. Posteriormente, estes MAGs e DAGs serão utilizados como polióis na síntese de espumas rígidas de poliuretana sendo avaliado o seu processo de expansão.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a preparação dos polióis foram utilizados OM (quimidrol), GL comercial (99,5%, Vetec), GL bruto (BSBios Indústria e comércio de Biodiesel Sul Brasil) e hidróxido de sódio (Dinâmica Química). Para a caracterização destes quanto a composição foram utilizados piridina (99,8%, Sigma-Aldrich), N-metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamida (Merk) e *n*-heptanol (98%, Sigma-Aldrich). Para a caracterização quanto a massa molar foi utilizado tetrahidrofurano (Merck). Quando realizadas as reações para obtenção das espumas de PU foi utilizado 4,4'-difenilmetano diisocianato (mistura oligomérica). Tolueno (99,8%, Dinâmica Química) foi utilizado para a extração soxhlet. Todos estes reagentes foram utilizados como recebidos.

### **2.1 Preparação e caracterização dos polióis**

Para a preparação dos polióis foram utilizadas duas GLs distintas, logo obteve-se dois polióis distintos, o primeiro, realizou-se a reação com a GL comercial e este foi chamado de Poliol 1, e o último, chamado de Poliol 2, foi obtido com a GL bruta conforme recebida. Foi utilizada a razão molar 5:1 (GL:OM), 0,2 m/m% de NaOH, e a reação ocorreu em atmosfera inerte com gás argônio a 225°C por 2 horas. Após a reação, o conteúdo do balão foi transferido para funil de separação de fases, ao qual observou-se a formação de duas fases distintas. A fase superior contendo o poliol, formado por MAG, DAG e TAG, e a fase inferior formada de glicerina não reagida (cerca de 15 a 20% da massa total da reação), sendo esta descartada. Os polióis foram caracterizados por umidade, pH, viscosidade e densidade. Eles também foram caracterizados quanto a composição, por cromatografia gasosa (CG), Thermo (Trace 1310), com detector de ionização de chama. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio e a coluna escolhida foi a Select Biodiesel para glicerídeos, com dimensões de 30 m x 0,25 mm. As massas molares foram obtidas por cromatografia de permeação em gel (GPC), usando um cromatógrafo Shimadzu (detector RID) e três colunas Shim Pack GPC 800 Series (GPC801, GPC 804 e GPC 807), também da Shimadzu. O THF foi utilizado como eluente com vazão de 1 mL/min à 40 °C. A calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno cujas massas molares variavam de 580 a  $9,225 \times 10^6$  g/mol. As análises de índice de hidroxila foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 1957-86.

### **2.2 Preparação e caracterização das espumas de PU**

Para obter polímeros com boa uniformidade celular foi utilizado agitador mecânico, com aproximadamente 3.000 rpm de potência. Os reagentes foram agitados sob estas condições por 60 segundos e após este tempo foi verificado o início da expansão das espumas. Todas as polimerizações ocorreram em temperatura ambiente, de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . As razões molares NCO/OH variaram de 0,6 a 1. As taxas de expansão durante o crescimento da espuma foi verificado pela temperatura atingida na reação, conforme Villar (2008). As análises de Espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento do modelo Tensor 27, da marca Bruker, com ponteira de diamante. As amostras foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Para verificação da morfologia dos polímeros obtidos foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde a magnificação utilizada foi de 30 vezes. As espumas também foram caracterizadas por grau de reticulação (norma ASTM D 2765-11) e densidade aparente (ASTM D 3574-03).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As características físico-químicas do Polioli 1 e Polioli 2 obtidos com GL comercial e GL bruta, respectivamente, podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos encontrados para os polióis.

Parâmetro	Polioli 1	Polioli 2
Teor de umidade (m/m%)	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$
pH	8,3	7,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	$1,7 \pm 0,8$	$13,1 \pm 0,1$
Índice de hidroxila	539,95	353,35
Densidade a 20°C ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,015	0,965
Viscosidade a 20°C (cP)	1900	400
Massa Molar (g/mol)	1060	951
Ác. graxo livre (m/m%)	2,16	24,68
MAG (m/m%)	77,52	21,3
DAG (m/m%)	10,57	19,87
TAG (m/m%)	--	22,2

Observando estes parâmetros já é possível notar grandes diferenças entre os polióis obtidos. A densidade dos polióis está ligada a massa molar dos óleos (ALVES & MORETTO, 1986). Quanto maior a massa molar, maior será a densidade, logo, a partir deste perfil pode-se afirmar que o polioli 2 tem um peso molecular inferior ao polioli 1. Os polióis possuem viscosidades bem distintas, indicando diferença de produtos formados, em parte devido a diferença de massa molar e também composição. O IH e o peso molecular é relativamente inferior para o polioli 2, influenciando na quantidade de isocianato a ser utilizado na reação de polimerização. O pH das amostras é similar e inferior a 9 (VILLAR, 2008), não havendo necessidade de adequação do pH para preparo de PUs. O teor de umidade mostra que os polióis estão praticamente iguais neste ponto, não necessitando de ajuste. A análise de IA nos determina a porcentagem de ácidos graxos livres formados na síntese, e evidencia que o polioli 2 apresenta maior teor de ácidos graxos. Já o polioli 1 não apresenta uma quantidade considerável, mostrando ser mais estável e menos propenso a degradação. Com as análises de cromatografia foi possível observar que o polioli 1 é constituído majoritariamente de MAG. Já o polioli 2 apresentou presença igualitária de MAG, DAG e TAG, e um percentual baixo de AGL.

Durante a formação das espumas foram realizada cinco polimerizações distintas, sendo que as razões NCO/OH foram variadas de 0,6 a 1. Após a agitação mecânica do sistema, a temperatura foi aferida com termômetro digital. Na Figura 1a e 1b mostra o gráfico de temperatura X tempo, é

possível observar o perfil de expansão das PUs, onde ressalta-se o fato de que a amostra começa a expandir no momento ao qual o sistema apresenta uma elevação repentina da temperatura, e cessa no momento em que ela se torna constante, havendo então o decréscimo dela. Cabe salientar que as expansões realizadas com OM não apresentaram cura em nenhuma razão molar utilizada no presente trabalho.

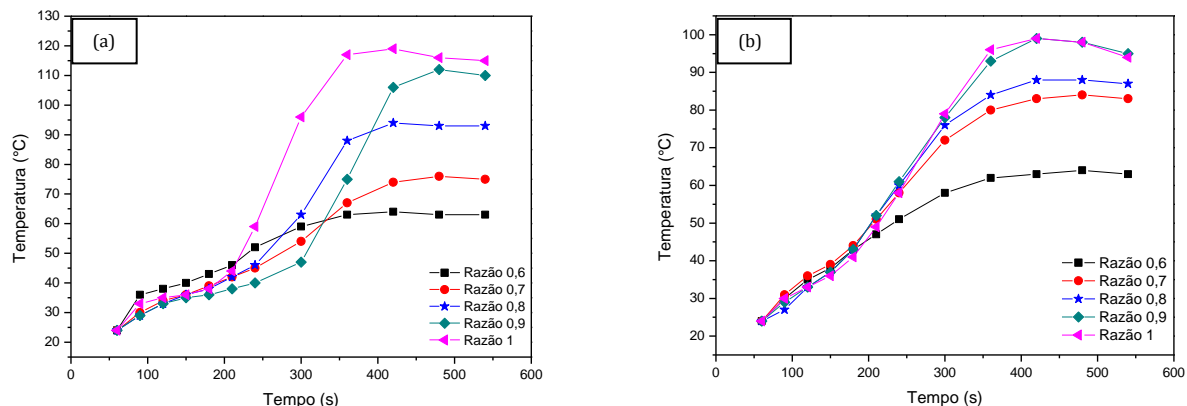


Figura 1 - Gráfico relacionando temperatura X tempo na polimerização utilizando polioli 1(a) e polioli 2 (b) com diferentes razões molares de NCO/OH (0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0).

Pela Figura 1a pode-se observar que a expansão da espuma, quando utilizado o polioli 1 iniciou-se em aproximadamente 250 segundos, após a agitação, e tem seu término de expansão entre 400 e 500 segundos. A tendência do gráfico mostra que quanto maior é a razão percentual de NCO em relação ao OH, mais exotérmica a reação de formação será. Observou-se que durante a expansão, as amostras que apresentaram maior taxa de crescimento, também mostraram maior temperatura, sendo que para a razão molar NCO/OH 1, o sistema atingiu 119°C em 420 segundos, e depois começou a resfriar. Já quando utilizada a razão NCO/OH 0,9 a temperatura se mostrou um pouco menos elevada, chegando a 112°C no tempo de 480 segundos, e depois resfriou. E a amostra que apresentou cura, porém teve uma expansão menos elevada que a das outras amostras foi a com razão molar NCO/OH 0,8, sendo o seu ápice em 420 segundos, quando apresentou a temperatura de 94°C. Logo, acredita-se que quando utilizado o polioli 1, a temperatura atingida no sistema tem influência direta com a taxa de expansão. Já a Figura 1b mostra maior linearidade entre as faixas e temperatura, em relação ao tempo de expansão. As temperaturas atingidas durante a polimerização se apresentaram menores, chegando a sua faixa máxima aos 420 segundos de reação para todos os casos. A maior temperatura alcançada neste caso foi de 101°C. Após os 420 segundos os polímeros formados tendenciaram a uma baixa de temperatura.

As amostras realizadas com as razões molares NCO/OH iguais a 0,6 e 0,7 não apresentaram cura, quando utilizados ambos polióis, possivelmente pelo excesso de ligações hidroxila no meio reacional. As amostras com maior teor de isocianato em sua formulação apresentaram expansão significativa. A Figura 2a expressa os gráficos de FTIR das análises realizadas para as espumas utilizando o polioliol 1. A Figura 2b mostra as análises realizadas para as espumas expandidas a partir do polioliol 2.

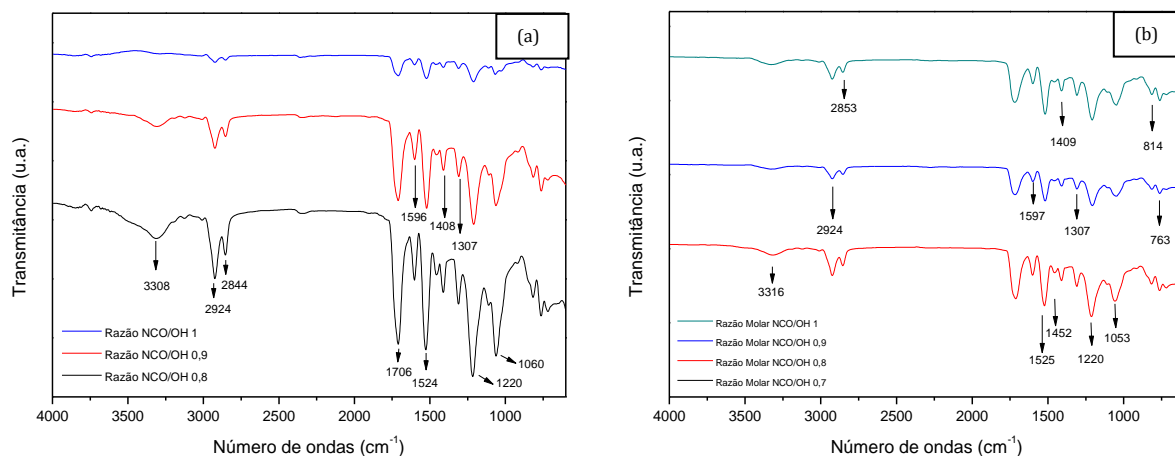


Figura 2 - Espectro de FTIR obtido para as espumas de PU utilizando o polioliol 1(a) e polioliol 2 (b).

Em ambos os espectros, observa-se na região de 3308 cm<sup>-1</sup> que há hidroxila residual, quando utilizada menores razões NCO/OH 0,9 e 0,8. Já quando esta razão é elevada isto não ocorre. Os picos encontrados nas regiões e 2924 cm<sup>-1</sup> e 2853 cm<sup>-1</sup> a 2844 cm<sup>-1</sup> são consequência da presença de metileno assimétrico e simétrico, respectivamente. A região entre 1715 cm<sup>-1</sup> a 1705 cm<sup>-1</sup> é característica de ligações carbonila. Na região entre 1600 cm<sup>-1</sup> e 1500 cm<sup>-1</sup> tem-se a forte evidencia de formação de PU. Na figura 3 é possível observar a morfologia dos polímeros obtidos, pela caracterização por MEV. Na figura 3a, b e c se encontram as três formulações que apresentaram cura para as expansões utilizando o polioliol 1. Nas análises realizadas com 30 X de aumento é possível visualizar as células formadas. A Figura 3a não apresenta células definidas, possivelmente pela presença em maior quantidade de MAGs no polioliol 1, fazendo com que a quantidade de isocianato fosse insuficiente. A razão utilizada, que leva ao excesso mássico do polioliol aumenta a viscosidade do meio, já que este apresenta uma faixa viscosimétrica elevada, o que dificulta a ocorrência de polimerização (SZYCHER, 2013), além de MAGs possuírem uma hidroxila estericamente impedida. Logo, a junção destes dois fatores fez com que não houvesse formação de células. Pode-se fazer esta afirmação observando a Figura 3b, pois nela é possível visualizar as células formadas no sistema em que havia menor percentual mássico de polioliol, fazendo com que as células formadas possuem segmentos fechados em maior quantidade, e segmentos abertos em quantidades menores. As células formadas apresentam formato esférico e de tamanho considerado homogêneo, de 500 µm. Esta última consideração se deve ao tipo de sistema utilizado na polimerização.



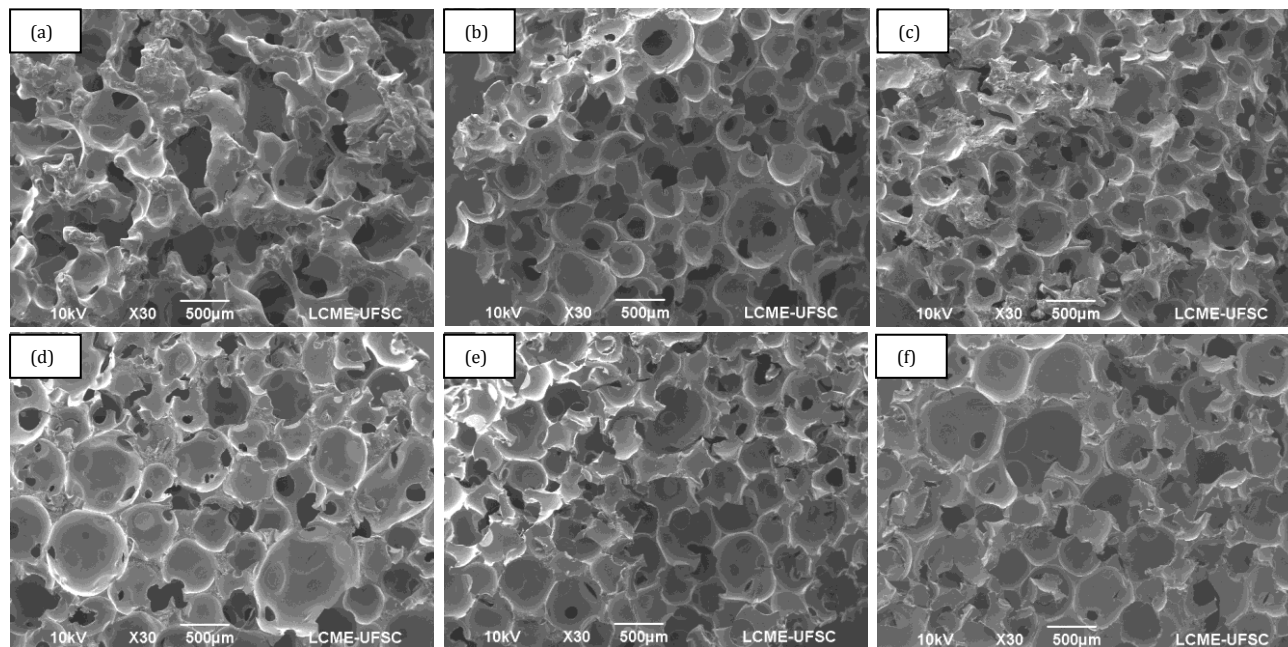


Figura 3 – MEV das espumas de PU quando utilizado o polioli 1 (a) razão molar 0,8, (b) razão molar 0,9 e (c) razão molar 1, e quando utilizado o polioli 2 (d) razão molar 0,8, (e) razão molar 0,9, (f) razão molar 1.

Já a Figura 3c possui maior quantidade mássica de isocianato, mostrando-se aparentemente reticulada, pois com uma maior quantidade de ligações NCO presentes no meio, possivelmente todas as hidroxilas existentes uma abertura maior das células, sendo que a sua temperatura final de expansão foi de 116°C tendo predominância dos segmentos rígidos na espuma, e conferindo assim maior dureza a estas. O tamanho das células se manteve aproximado do tamanho encontrado na Figura 3b, sendo menores que 500  $\mu\text{m}$ , as imagens obtidas estão de acordo com as encontradas na literatura (HU et al., 2012). As Figuras 3d, 3e e 3f mostram as polimerizações realizadas a partir do polioli 2. A morfologia dos polímeros se mostrou semelhante as encontradas para as reações utilizando o polioli 1. Com exceção da razão NCO/OH 0,8, pois pela Figura 3d já é possível observar a formação de células de PU, embora seja possível visualizar o excesso de polioli entre as células e estas não apresentarem uniformidade em seus tamanhos. A Figura 3e apresenta morfologia mais linear, com células de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  e a maioria é caracteristicamente fechada. A última Figura (3f) não apresenta excesso de nenhum produto da reação em sua morfologia, sendo caracterizada por células de tamanho não uniforme, mas em maior parte fechadas.

A Tabela 2 apresenta o grau de reticulação e a densidade aparente dos polímeros formados. É possível observar a diminuição da densidade das espumas e o aumento do teor de reticulação quando se é utilizado uma maior índice de NCO em relação ao OH. Este fato é devido a presença de polioli oligomérico livre em meio as cadeias da espuma, fazendo que o peso mássico deste polioli seja importante quando se trata de densidade aparente. A reticulação do polímero é mais elevada quando

maior a quantidade de NCO presente na reação, e este fato corrobora com a densidade, pois é evidente que há mais polioliol que reagiu, formando assim maior material reticulado

Tabela 2 – Características mecânicas dos polímeros obtidos.

Amostra	Reticulação (%)	Densidade Aparente (Kg/m <sup>3</sup> )
P1 - Razão molar NCO/OH 0,7	50,5	---
P1 - Razão molar NCO/OH 0,8	74,7	287,9 ± 5,8
P1 - Razão molar NCO/OH 0,9	85,1	274,6 ± 2,8
P1 - Razão molar NCO/OH 1	91,1	244,8 ± 5,5
P2 - Razão molar NCO/OH 0,8	92,5	125,5 ± 3,5
P2 - Razão molar NCO/OH 0,9	98,3	110,9 ± 6,7
P2 - Razão molar NCO/OH 1	98,4	95,3 ± 3,2
OM - Razão Molar NCO/OH 0,6	38,8	---

## 4. CONCLUSÕES

Polímeros formados com uma razão NCO/OH de 0,6 e 0,7 apresentaram baixa massa molar e grau de reticulação inferior aos polímeros ocorreu a expansão, impedindo a formação de espuma. Isto ocorreu devido a pequena quantidade de NCO presente no meio reacional. Foram obtidas espumas com razões mais elevadas de NCO/OH (0,8, 0,9 e 1) ao utilizar os polióis 1 e 2 obtidos através da glicerólise química. Ao utilizar uma razão elevada de NCO/OH com apenas o óleo de mamona como polioliol, observou-se a formação de baixa massa molar e baixo grau de reticulação, em relação aos outros. A análise de composição do OM utilizado mostrou um teor de ác. ricinoleico de 57%, o que ajuda a explicar a não formação de espuma durante a polimerização. As espumas formadas com os polióis 1 e 2 e razão NCO/OH de 0,8, 0,9 e 1 apresentaram somente formação de PU, e não de poliuréia, como já era esperado, devido o baixo percentual de água presente na reação. A morfologia das espumas apresenta variações consideráveis de tamanho de acordo com o polioliol utilizado na reação, sendo que quando utilizado o polioliol 1 elas apresentaram tamanhos inferiores a 500 µm, provavelmente devido a maior viscosidade o que cria uma maior resistência a expansão. A razão NCO/OH também influencia na formação destas células, sendo que com razões mais baixas não apresentaram cura, e com razão 0,8, apesar de haver cura, é evidente o excesso de polioliol presente, que é visível pela microscopia com a presença de oligômeros livres (grau de reticulação mais baixo), o que faz com que a densidade aparente das espumas se torne mais elevada, devido o polioliol não reagido presente em meio da espuma.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e da Capes - Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior e as análises de MEV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME).

## 5. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids* – ASTM D 1957-86, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics* – ASTM 2765-11, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials—Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams* – ASTM D 3574-03, 2003.

FREGOLENTE, L. V.; FREGOLENTE, P. B. L.; CHICUTA, A. M.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R. Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 85, p. 1524-1528, 2007.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; Biodiesel fuel production by transesterification of oil. *J Biosci Bioeng.*, v. 92, p. 405-416, 2001.

GÜNER, F. S.; YAGNI, Y.; ERCIYER, A. T.; Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci.*, v. 31, p. 633-670, 2006.

HU, S.; WAN, C.; LI, Y.; Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresource technology*, v. 103, p. 277-233, 2012.

MORETTO, E.; ALVES, R. F.; *Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análises)*. Florianópolis: Editora UFSC, 1986.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. R.; Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 112, p. 10-30, 2010.

SZYCHER, M.; *Szycher's handbook of polyurethanes*. Nova York: Editora Taylor & Francis, 2013.

VILLAR, W. D. *Química e Tecnologia dos Poli(uréia-uretano)s*. Rio de Janeiro: Vilar consultoria, 2008.